

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 9 - 4 5 3 7 3

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 45373

(43) 【公開日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 2 月 1 4 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) February 14 day

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(54) [Title of Invention] LITHIUM SECONDARY BATTERY

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H01M 10/40

H01M 10/40

4/02

4/02

4/66

4/66

【 F I 】

[FI]

H01M 10/40

Z

H01M 10/40

Z

4/02

4/02

4/66

A

4/66

A

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 3

[Number of Claims] 3

【出願形態】 F D

[Form of Application] Floppy disk

【全頁数】 4

[Number of Pages in Document] 4

(21) 【出願番号】 特願平 7 - 2 1 5 2 1 3

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 215213

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 7 月 3 1 日

(22) [Application Date] 1995 (1995) July 31 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 1 8 8 9

[Applicant Code] 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

[Name] SANYO ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-053-7303)

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

[Address] Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5

(72) 【発明者】

【氏名】 山崎 幹也

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 西尾 晃治

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 斎藤 俊彦

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
三洋電機株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【解決手段】 充電状態において 4 V (vs Li/Li+) 以上の電位を有する物質を活物質とし、且つアルミニウムの箔又はフィルムを集電体とする正極と、リチウムを活物質とする負極と、 LiCF_3SO_3 を溶質とする非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記アルミニウムの箔又はフィルムが、その表面に AlF_3 被膜を有している。

【効果】 安定性に優れた LiCF_3SO_3 が非水電解液の溶質として使用されているので、本発明電池は保存特性に優れる。正極の集電体の表面が AlF_3 被膜で被覆されているので、被膜内部のアルミニウムが LiCF_3SO_3 を溶質とする非水電解液中に溶出することはない。

(72) [Inventor]

[Name] Yamazaki Mikiya

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hc
ndori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Nishio, Koji

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hc
ndori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Saito, Toshihiko

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hc
ndori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

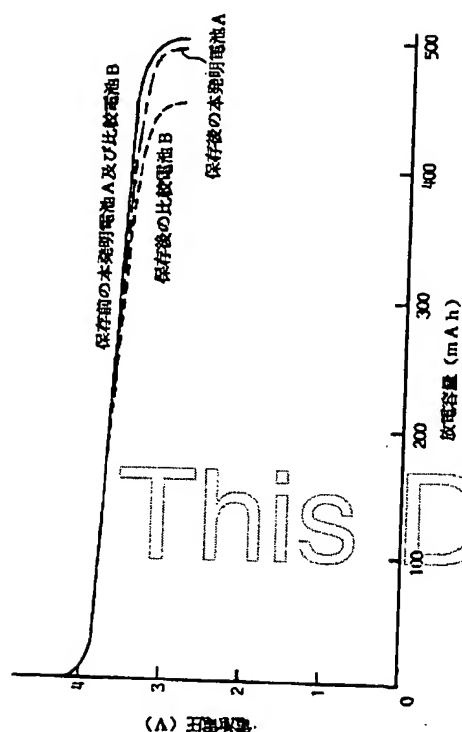
(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Means of Solution] Substance which possesses voltage above 4 V (vs Li/Li+) in charged state is designated as active substance, foil or film of aforementioned aluminum, has had AlF_3 coating in surface in lithium secondary battery which has with the positive electrode and negative electrode which designates lithium as active substance and designates LiCF_3SO_3 as solute nonaqueous electrolyte solution which designate foil or film of and aluminum as current collector.

[Effect(s)] Because LiCF_3SO_3 which is superior in stability it is used, as the solute of nonaqueous electrolyte solution this invention battery is superior in storage property. Because surface of current collector of positive electrode is covered with AlF_3 coating, there are not times when it liquates in nonaqueous electrolyte solution where aluminum of the coating

inside designates LiCF_3SO_3 as solute.

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 充電状態において $4\text{V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位を有する物質を活性物質とし、且つアルミニウムの箔又はフィルムを集電体とする正極と、リチウムを活性物質とする負極と、 LiCF_3SO_3 を溶質とする非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記アルミニウムの箔又はフィルムが、その表面に AlF_3 被膜を有していることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記充電状態において $4\text{V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位を有する物質が、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記リチウムを活性物質とする負極が、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料をリチウムイオン吸蔵材として有する請求項 1 記載のリチウム二次電池。

[Claim(s)]

[Claim 1] Substance which possesses voltage above $4\text{V (vs Li/Li}^+)$ in charged state the active substance to do, In lithium secondary battery which has with positive electrode and negative electrode which designates the lithium as active substance and designates LiCF_3SO_3 as solute nonaqueous electrolyte solution which designate foil or film of and aluminum as the current collector, foil or film of aforementioned aluminum, the lithium secondary battery which designates that it has possessed AlF_3 coating in surface as feature.

[Claim 2] Substance which possesses voltage above $4\text{V (vs Li/Li}^+)$ in the aforementioned charged state, lithium secondary battery which is stated in Claim 1 which is a $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

[Claim 3] Negative electrode which designates aforementioned lithium as active substance, the lithium secondary battery which is stated in Claim 1 which possesses carbon material which the intercalation and deintercalation doing electrochemically lithium ion is possible as lithium ion intercalating material.

レンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒、これらの高誘電率溶媒とジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶媒を挙げることができる。

[0011]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0012] (実施例)

〔正極の作製〕 LiOH と Co(OH)_2 とを乳鉢中にモル比1:1で混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間焼成し、粉碎して、活物質としての LiCoO_2 粉末を作製した。この LiCoO_2 粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合し、これにNMP (N-メチル-2-ピロリドン)を加えて混練してスラリーを調製し、このスラリーを集電体としての表面に AlF_3 被膜(膜厚:5 μm)を有するアルミニウム箔の両面に塗布し、60°Cで2時間真空乾燥して、正極を作製した。表面に AlF_3 被膜を有するアルミニウム箔は、アルミニウム箔をフッ素蒸気に1時間曝して作製した。

【0013】〔負極の作製〕平均粒径12 μm の黒鉛粉末(関西熱化学社製、商品コード「NG12」)495重量部と、NMP1250重量部に結着剤としてのポリイミド5重量部を溶かした結着剤溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを集電体としての銅箔の両面に塗布し、60°Cで2時間真空乾燥して、負極を作製した。

【0014】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0015】〔電池の組立〕以上の正極、負極、非水電解液、及び、セパレータとしてのポリエチレン製の微多孔膜などを用いてAAサイズのリチウム二次電池(本発明電池)Aを組み立てた。なお、この電池は、正極の容量を負極の容量に比べて小さくして、電池の容量が正極の容量に支配されるようにした電池である。

embodiment, mixed solvent of ethylene carbonate, vinylene carbonate, propylene carbonate or other high dielectric constant solvent, these high dielectric constant solvent and diethyl carbonate, dimethyl carbonate, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane and ethoxy methoxy ethane or other low boiling solvent can be listed.

[0011]

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail on basis of the Working Example, but this invention it is not something which is limited in the below-mentioned Working Example, modifying appropriately in range which does not modify gist, it is something whose it is possible to execute.

[0012] (Working Example)

〔Production of positive electrode〕 LiOH and Co(OH)_2 in mortar mixed with mole ratio 1:1, under the dry air atmosphere 20 hour calcined with 750°C, powder fragment did, it produced LiCoO_2 powder as active substance. It mixed with polyvinylidene fluoride as acetylene black and adhesive as this LiCoO_2 powder and the conductor, with weight ratio 90:6:4, it manufactured slurry in this including the NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) kneading, with this slurry as current collector it applied to the both surfaces of aluminum foil which possesses AlF_3 coating (film thickness: 5 μm) in surface 2 hours vacuum drying did with 60°C, produced positive electrode. 1 hour exposing aluminum foil to fluorine vapor, it produced aluminum foil which possesses AlF_3 coating in surface.

[0013] [Production of negative electrode] As adhesive kneading with adhesive solution which melted polyimide 5 parts by weight in the graphite powder (Kansai Coke & Chemical Co. Ltd. (DB 69-062-1503) supplied and product code "NG12") 495 parts by weight and NMP 1250 parts by weight of average particle diameter 12 μm , it manufactured slurry, it applied to both surfaces of copper foil, with this slurry as current collector the 2 hours vacuum drying did with 60°C, produced negative electrode.

[0014] [Manufacturing nonaqueous electrolyte solution] In mixed solvent of volume ratio 1:1 of ethylene carbonate and diethyl carbonate, 1 mole/liter melting LiCF_3SO_3 , it manufactured nonaqueous electrolyte solution.

[0015] [Assembly of battery] Lithium secondary battery (this invention battery) A of AA size was assembled microporous membrane etc of polyethylene the positive electrode above, negative electrode, nonaqueous electrolyte solution, and as separator making use of. Furthermore, this battery making small capacity of positive electrode in comparison with

【0021】

容量残存率 (%) = (C2 / C1) × 100

【0022】図2に示すように、表面にAlF₃被膜を有する集電体を正極に使用した本発明電池Aでは保存後も放電容量が殆ど低下していないのに対して、表面にAlF₃被膜を有しない集電体を正極に使用し、且つ非水電解液の溶質としてLiPF₆を使用した比較電池Bでは保存後に放電容量が50mAh程度低下している。

【0023】また、図3に示すように、本発明電池Aでは保存期間が長くなっても容量残存率は大きくは低下していないのに対して、比較電池Bでは保存期間が長くなるにつれて容量残存率が急激に低下している。

【0024】これらの結果から、本発明電池Aは、比較電池Bに比べて、格段優れた保存特性を有していることが分かる。

【0025】上記実施例では、充電状態において4V (vs Li / Li⁺)以上の電位を有する正極活物質としてLiCoO₂を使用した。充電状態において4V (vs Li / Li⁺)以上の電位を有するLiNiO₂等の他の正極活物質を使用する場合についても本発明を適用することにより、同様に優れた保存特性改善効果が得られることを確認した。

【0026】

【発明の効果】安定性に優れたLiCF₃SO₃が非水電解液の溶質として使用されているので、本発明電池は保存特性に優れる。正極の集電体の表面がAlF₃被膜で被覆されているので、被膜内部のアルミニウムがLiCF₃SO₃を溶質とする非水電解液中に溶出することはない。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てたAAサイズのリチウム二次電池の断面図である。

【図2】本発明電池及び比較電池の60°Cで1ヵ月間保存した場合の保存前後の放電特性を示したグラフである。

[0021]

Capacity residue ratio (%)=(C2/C1) X 100

[0022] As shown in Figure 2, with this invention battery A which uses current collector which possesses AlF₃ coating in surface for positive electrode after retaining vis-a-vis discharge capacity almost not having decreased, in surface the current collector which it does not possess AlF₃ coating is used for positive electrode, with the comparison battery B which uses LiPF₆ as solute of and nonaqueous electrolyte solution the discharge capacity 50 mAh extent has decreased after retaining.

[0023] In addition, as shown in Figure 3, with this invention battery A storage time becoming long, as for capacity residue ratio largely as with comparison battery B storage time becomes long vis-a-vis not having decreased, capacity residue ratio has decreased suddenly.

[0024] From these results, as for this invention battery A, marked it understands in comparison with comparison battery B, that it has possessed storage property which is superior.

[0025] With above-mentioned Working Example, LiCoO₂ was used as positive electrode active material which possesses voltage above 4V(vs Li / Li⁺) in charged state, but you verified that storage property improvement effect which is superior in same way by applying this invention concerning when LiNiO₂ or other other positive electrode active material which possesses voltage above the 4V(vs Li / Li⁺) in charged state is used, is acquired.

[0026]

[Effects of the Invention] Because LiCF₃SO₃ which is superior in stability it is used, as the solute of nonaqueous electrolyte solution this invention battery is superior in storage property. Because surface of current collector of positive electrode is covered with AlF₃ coating, there are not times when it liquates in nonaqueous electrolyte solution where aluminum of the coating inside designates LiCF₃SO₃ as solute.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a cross section of lithium secondary battery of AA size which was assembled with the Working Example.

[Figure 2] 1-month period it is a graph which shows discharge property of retention front and back when it retains with 60 °C of this invention battery and comparison battery.

【図3】 本発明電池及び比較電池の保存期間と容量残存率との関係を示したグラフである。

【符号の説明】

A リチウム二次電池（本発明電池）

1 正極

2 負極

3 セパレータ

[Figure 3] It is a graph which shows relationship between storage time and the capacity residue ratio of this invention battery and comparison battery.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

A lithium secondary battery (this invention battery)

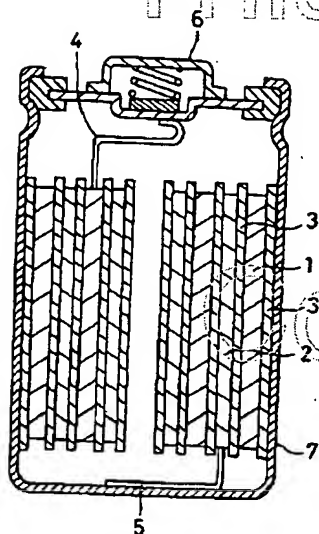
1 positive electrode

2 negative electrode

3 separator

【図1】

[Figure 1]

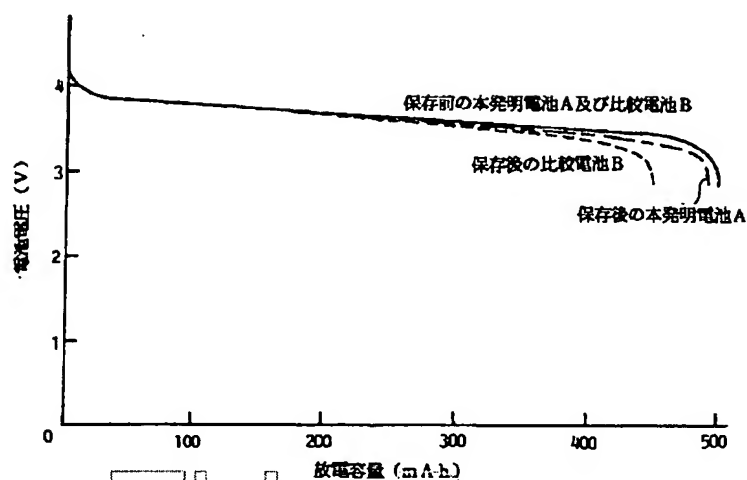


BEST AVAILABLE COPY

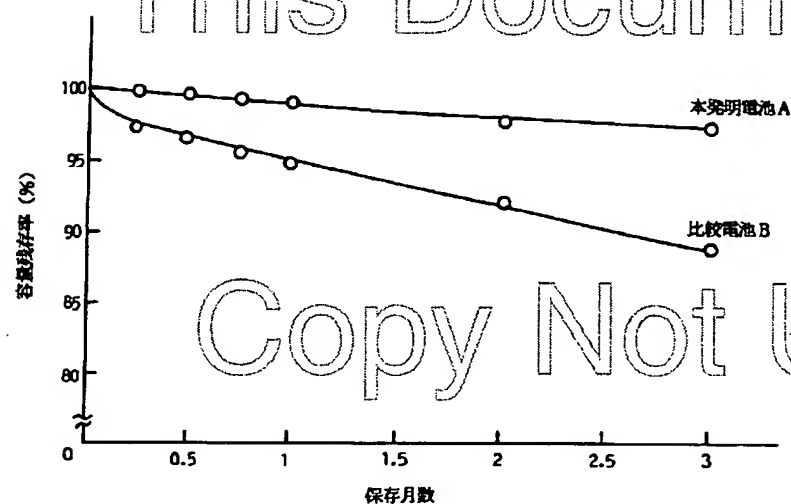
Revision Control

【図 2】

[Figure 2]



BEST AVAILABLE COPY



【図 3】

[Figure 3]

Revision Control